

УДК 532.783

ПОВЕДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НЕКОТОРЫХ СИЛЬНО- И СЛАБОПОЛЯРНЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ИХ СМЕСЕЙ ВБЛИЗИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

А.Ц. САРКИСЯН, З.В. БАГДАСАРЯН, К.К. ВАРДАНЯН,
Л.С. БЕЖАНОВА, С.М. ЯЙЛОЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении

(Поступила в редакцию 8 октября 2001 г.)

Исследовано влияние молекулярной структуры и фазовых переходов на диэлектрическую проницаемость сильно- и слабополярных нематических жидких кристаллов (НЖК) и их бинарных смесей. Показано, что скачки поперечной составляющей диэлектрической проницаемости нематиков при фазовом переходе НЖК – изотропная жидкость обусловлены возрастающей параллельной ориентацией поперечных диполей соседних молекул. Установлено образование смектической и возвратной нематической мезофаз в бинарных смесях сильно- и слабополярных НЖК. Выявлена также зависимость термостабильности мезофаз бинарных смесей от концентрации и молекулярной структуры компонентов.

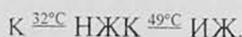
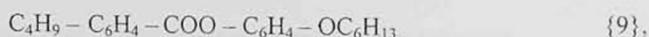
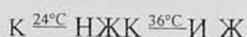
Поскольку при реализации любого электрооптического эффекта слой жидкого кристалла (ЖК) подвергается воздействию электрического поля, диэлектрическая проницаемость (ϵ) является чрезвычайно важным параметром. В веществе с полярными молекулами в суммарную поляризацию, состоящую из электронной и ионной частей, дает вклад и ориентационная поляризация, связанная с тенденцией постоянных дипольных моментов ориентироваться параллельно электрическому полю. В случае жидких кристаллов возникает сложная ситуация, когда анизотропная проницаемость сочетается с жидкостным поведением вещества [1]. Жидкокристаллические вещества с большой положительной диэлектрической анизотропией ($\Delta\epsilon > 0$; $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$) чрезвычайно важны с точки зрения практического использования. Обычно это цианопроизводные различных химических классов, в которых сильнополярная CN группа находится в пара-положении с фенильным кольцом так, что направление дипольного момента совпадает с длинной осью молекул. Отметим, что с точки зрения практического применения особую ценность представляют исследования смесей жидких кристаллов, так как именно смеси в основном используются в качестве жидкокристаллических мате-

риалов для самых разнообразных устройств [1].

В настоящей работе исследовано влияние молекулярной структуры и фазовых переходов на диэлектрическую проницаемость сильно- и слабополярных НЖК и их бинарных смесей с различными концентрациями (20, 25, 30, 50%) сильнополярных компонентов. В качестве сильнополярных НЖК выбраны 4-цианофенил-4'-гептилбензоат – {2} и 4-пентил-4'-цианобифенил – {8}, а в качестве слабополярного НЖК выбран гексилорифенил-4'-бутилбензоат – {9}. Ниже приведены химические формулы и температуры фазовых переходов исследованных НЖК:



Кристалл(K)^{43°C} НЖК^{58°C} изотропная жидкость (ИЖ)



Диэлектрические измерения проводились с помощью устройства типа ТР-9701, действующего по принципу мостов Шеринга. Для проведения экспериментов были изготовлены ячейки типа "сэндвич". Планарную ориентацию получали предварительной обработкой поверхностей ячеек. Диэлектрическим измерениям подвергались образцы с толщиной 10 мкм. Измерения проводились на низких частотах, где ориентационная поляризация меняется в такт с внешним полем. На рис.1 приведены результаты измерения поперечной составляющей диэлектрической про-

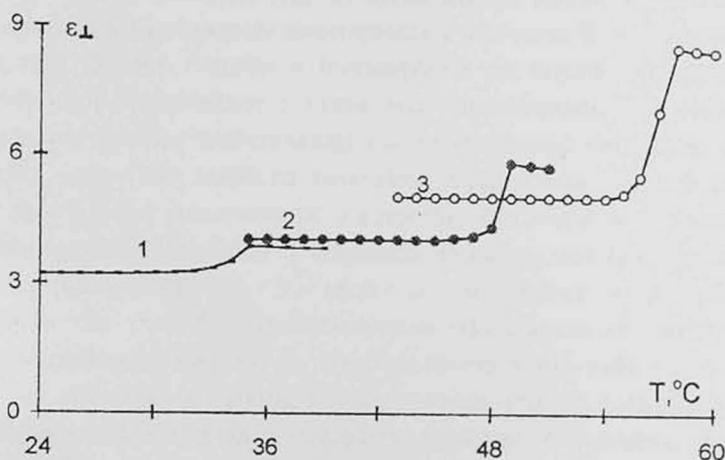


Рис.1. Температурные зависимости ϵ_{\perp} в нематических соединениях: 1 – {8}, 2 – {9}, 3 – {2}.

нищаемости (ϵ_{\perp}) в веществах {2}, {8}, {9}. Как видно из рисунка, все вещества обладают только одной мезофазой: нематической. Видно также, что при фазовом переходе НЖК – ИЖ ϵ_{\perp} у всех веществ скачкообразно увеличивается и доходит до насыщения.

Остановимся вначале на оценке поперечного дипольного момента молекул НЖК по результатам полученных экспериментальных данных. Из теории диэлектриков известно, что можно без каких-либо сведений о структуре диэлектрика сделать определенные заключения о поведении диполей в диэлектрике, исходя из экспериментальных кривых температурных зависимостей статической диэлектрической проницаемости. Таким образом, применив для полученных данных (см. рис.1) формулу Кирквуда для случая жидкостей, состоящих из жестких диполей [2], можно вычислить величину

$$B(T) = (\epsilon_{\perp} - n_{\perp}^2)(2\epsilon_{\perp} + n_{\perp}^2)/3\epsilon_{\perp}, \quad (1)$$

характеризующую поперечный средний дипольный момент выделенной макроскопической сферической области образцов (T – температура, n_{\perp} – оптический показатель преломления необыкновенного луча в среде ЖК [1]). Отметим, что для вычисления величины B по выражению (1) необходимо, чтобы был известен n_{\perp} в соответствующей области. Измерения, проведенные с помощью гониометра ГУ5, показали, что в нематической фазе исследованных веществ $n_{\perp} \approx 1,4$. Результаты расчетов величины B приведены в графической форме на рис.2. Из рисунка видно, что в нематической фазе исследованных веществ наибольшее значение B получено для соединения {2}. Наименьшее значение B относится к соединению {8}, а промежуточное значение соответствует веществу {9}. Такое различие величины B в веществах, видимо, связано с тем обстоятельством, что в соединении {2} наличие мостиковой СОО группы приводит к увеличению B (по сравнению с цианобифенильными молекулами вещества {8}), поскольку дипольный момент группы СОО вносит вклад как в параллельную, так и в перпендикулярную составляющую ориентационной поляризации. А в веществе {8}, из-за сокращения цепи сопряжения в остове молекул, средний поперечный дипольный момент сферической области уменьшается. По сравнению с веществом {8}, увеличение B у соединения {9} обусловлено тем, что (хотя оно и считается слабополярным НЖК вдоль длинной оси молекул) наличие СОО группы между фенильными кольцами, а также наличие алкилокси группы в конце молекул приводят к относительному увеличению поперечного дипольного момента молекул, а значит, и к сравнительному увеличению B .

Как уже было упомянуто выше, $B(T)$ характеризует не только величину дипольных моментов молекул, но и их поведение в зависимости от температуры [2]. Как видно из рис.2, в исследованном температурном

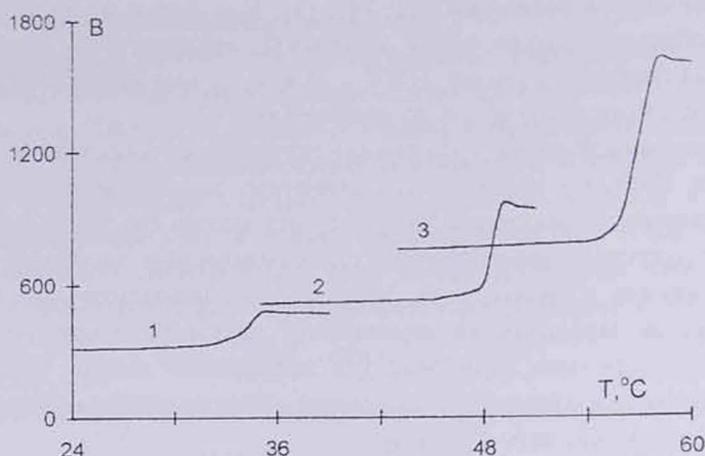


Рис.2. Температурные зависимости величины B в нематических соединениях: 1 – {8}, 2 – {9}, 3 – {2}.

интервале с повышением температуры величина B , медленно изменяясь, скачкообразно увеличивается вблизи фазового перехода НЖК–ИЖ, доходя до насыщения в точке перехода. Такое увеличение B вблизи фазового перехода НЖК–ИЖ указывает на возрастающую тенденцию поперечных дипольных моментов молекул НЖК к параллельной ориентации. Отметим, что сравнительно малое приращение величины B у вещества {8} вблизи указанного перехода, по-видимому, обусловлено относительно малой поперечной составляющей дипольного момента молекул соединения {8}, вызванной структурными особенностями молекул (как уже отмечалось выше). Следует отметить также, что известные из литературы данные о скачках продольной и поперечной составляющих диэлектрической проницаемости при фазовом переходе НЖК–ИЖ не объясняются основными выводами теории Майера–Мейера для статических диэлектрических постоянных НЖК [3]. Для уяснения этого обстоятельства представим выражения для ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} из теории Майера–Мейера [3]:

$$\epsilon_{\parallel} - 1 = (4\pi\rho/M) / N_A hF \{ \langle \gamma^E \rangle + (2/3)\Delta\gamma^E S + F(\mu^2/3KT)[1 - (1 - 3\cos^2\beta)S] \}, \quad (2)$$

$$\epsilon_{\perp} - 1 = (4\pi\rho/M) / N_A hF \{ \langle \gamma^E \rangle - (2/3)\Delta\gamma^E S + F(\mu^2/3KT)[1 + (1/2)(1 - 3\cos^2\beta)S] \}, \quad (3)$$

где ρ – плотность, M – молекулярная масса, N_A – число Авогадро, h – коэффициент, связывающий внешнее поле с полем в полости (теория Онзагера), F – поле реакции (поле Онзагера), $\langle \gamma^E \rangle$ – средняя поляризуемость молекул, $\Delta\gamma^E = \gamma_{\parallel}^E - \gamma_{\perp}^E$ – анизотропия поляризуемости молекул, μ – дипольный момент, K – константа Больцмана, S – степень упорядоченности, β – угол между дипольным моментом и направлением максимальной поляризуемости молекул. Проведя простой расчет средней ди-

электрической проницаемости ($\langle \epsilon \rangle = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$) нематической фазы, используя выражения (2) и (3), легко убедиться, что $\langle \epsilon \rangle$ не содержит параметра порядка S и совпадает с диэлектрической проницаемостью (ϵ_{is}) изотропной фазы [3]:

$$\epsilon_{is} - 1 = (4\pi\rho/M)/N_A hF\{\langle \gamma^E \rangle + F(\mu^2/3KT)\}. \quad (4)$$

С другой стороны, известно, что для нематиков с большой положительной диэлектрической анизотропией разница экспериментальных значений $\langle \epsilon \rangle$ и ϵ_{is} составляет 4-5% ($\langle \epsilon \rangle < \epsilon_{is}$) [1]. Для объяснения экспериментальных скачков ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} в нематиках при фазовом переходе НЖК-ИЖ, Чандрасекар в модели Ознагера [2] допускает предположение об антисегнетоэлектрическом ближнем порядке расположения диполей молекул, при отсутствии дальнего порядка [3]. Тем самым Чандрасекар, отказываясь от предположения в теории Майера-Мейера о невзаимодействии молекул друг с другом, предполагает, что при указанном расположении диполей продольные дипольные моменты имеют тенденцию к антипараллельному расположению, а поперечные – к параллельному. В результате, в выражениях (2) и (3) появляется дополнительный член [3]

$$F(\mu^2/KT) \langle \cos \theta_l \cos \theta_m \rangle \quad (5)$$

(где θ_l, θ_m – углы между дипольным моментом и направлением максимальной поляризуемости для l -ой и m -ой молекул соответственно): отрицательный в случае антипараллельной упаковки диполей (добавляется к выражению (2)), и положительный в случае параллельной упаковки (добавляется к выражению (3)). Таким образом, можно заключить, что вышеописанное поведение величины B в исследованных веществах вблизи фазового перехода НЖК-ИЖ (см. рис.2) подтверждает поправку Чандрасекара, сделанную в теории Майера-Мейера для статических диэлектрических постоянных НЖК [3].

Как уже отмечалось выше, особую ценность представляют исследования смесей сильно- и слабополярных НЖК. На рис.3 и 4 приведены температурные зависимости ϵ_{\perp} в смесях {9}/{8} (20, 25, 30, 50%) и {9}/{2} (20, 25, 30, 50%), соответственно. Начнем обсуждение с поведения ϵ_{\perp} в зависимости от температуры в бинарных системах {9}/{8}. Отметим, что, как правило, при выборе сильно- и слабополярных НЖК для создания смесей избегают использования компонентов, сильно отличающихся по полярности и очень близких по молекулярной структуре. В первом случае межмолекулярное взаимодействие увеличивается, что приводит к появлению индуцированных мезофаз или образованию нескольких эвтектик, во втором – происходит образование широких областей твердых растворов, сопровождающееся заметным повышением температуры плавления эвтектик [4]. В этом плане вещества {9}/{8} являются довольно “удобными” компонентами для образования смесей. Как видно

из рис.3, указанные смеси обладают единственной мезофазой: нематической. Ниже приведены температуры фазовых переходов в системах $\{9\}/\{8\}$, полученные нами методом поляризационной микроскопии и с помощью диэлектрических измерений:

$$\text{K}^{34^\circ\text{CН}}\text{ЖК}^{46^\circ\text{C}}\text{ИЖ} - \{9\}/\{8\}(20\%),$$

$$\text{K}^{34^\circ\text{CН}}\text{ЖК}^{48^\circ\text{C}}\text{ИЖ} - \{9\}/\{8\}(25\%),$$

$$\text{K}^{34^\circ\text{CН}}\text{ЖК}^{50^\circ\text{C}}\text{ИЖ} - \{9\}/\{8\}(30\%),$$

$$\text{K}^{34^\circ\text{CН}}\text{ЖК}^{52^\circ\text{C}}\text{ИЖ} - \{9\}/\{8\}(50\%).$$

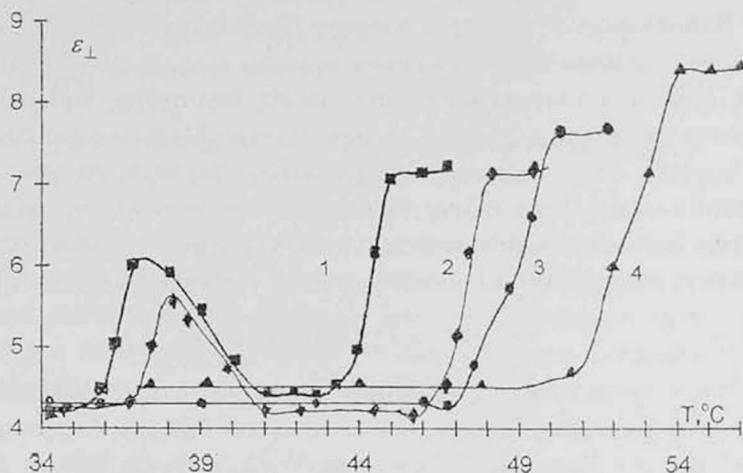


Рис.3. Температурные зависимости ϵ_{\perp} в бинарных смесях: 1 - $\{9\}/\{8\}(20\%)$, 2 - $\{9\}/\{8\}(25\%)$, 3 - $\{9\}/\{8\}(30\%)$, 4 - $\{9\}/\{8\}(50\%)$.

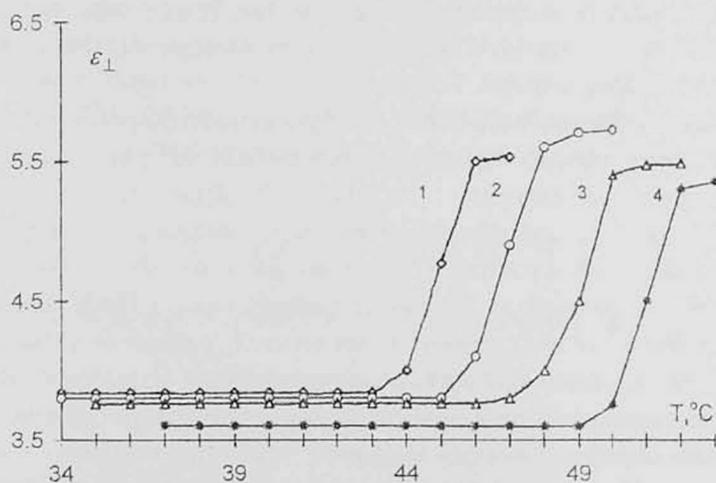


Рис.4. Температурные зависимости ϵ_{\perp} в бинарных смесях: 1 - $\{9\}/\{2\}(20\%)$, 2 - $\{9\}/\{2\}(25\%)$, 3 - $\{9\}/\{2\}(30\%)$, 4 - $\{9\}/\{2\}(50\%)$.

Заметим, что точка плавления указанных смесей от концентрации компонентов не зависит. Однако, в отличие от точки плавления, точка просветления смесей меняется с изменением концентрации компонентов. Как видно из рис.3, с увеличением концентрации сильнополярного компонента точка просветления смесей продвигается вперед – повышается термостабильность смесей. Обратим внимание еще на одно обстоятельство, касающееся точки просветления смесей. Известно, что для физико-химических параметров ЖК смесей существует так называемый закон аддитивности, характеризующий изменения указанных параметров компонентов в смесях [4]. В частности, для точки просветления смесей упомянутый закон выражается следующим образом [4]:

$$T_{см} = X_1 T_1 + X_2 T_2; \quad X_2 = 1 - X_1, \quad (6)$$

где $T_{см}$ – точка просветления смеси, T_1, T_2 – точки просветления компонентов, X_1, X_2 – доли компонентов в смеси. Проведя простой расчет, используя результаты измерения ε_{\perp} для смесей {9}/{8} (рис.3) и их компонентов (рис.1), легко убедиться, что в отличие от точки просветления, значения ε_{\perp} в нематической фазе смесей {9}/{8} подчиняются закону аддитивности. Этот закон для диэлектрической проницаемости выражается следующим образом [4]:

$$\varepsilon_{см} = X_1 \varepsilon_1 + X_2 \varepsilon_2; \quad X_2 = 1 - X_1, \quad (7)$$

где $\varepsilon_{см}, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ – значения диэлектрической проницаемости смеси и ее компонентов, соответственно, при фиксированной температуре в нематической фазе.

Рассмотрим теперь поведение ε_{\perp} в зависимости от температуры в бинарных смесях {9}/{2}. Как известно, одним из “благоприятных” условий индуцирования смектической фазы в смесях сильно- и слабополярных НЖК является сходство молекулярной структуры компонентов [4]. В связи с этим, исследование поведения ε_{\perp} в зависимости от температуры в указанных смесях, молекулярные структуры компонентов которых весьма схожи, представляет особый интерес. Как будет показано ниже, при определенных концентрациях компонентов в смесях {9}/{2} индуцируются мезофазы. Из рис.4 видно, что поведение ε_{\perp} в зависимости от температуры в смесях {9}/{2}(30%), {9}/{2}(50%) аналогично поведению ε_{\perp} в смесях {9}/{8} (см. рис.3). Это свидетельствует о существовании единственной мезофазы (нематической) в указанных смесях. Однако по-другому ведет себя ε_{\perp} в зависимости от температуры в бинарных смесях {9}/{2}(20%), {9}/{2}(25%). Как видно из рис.4, в нематической фазе смесей, начиная с определенной температуры и с ее понижением, ε_{\perp} увеличивается, что свойственно поведению ε_{\perp} в смектик А (СмА) фазе. Такое увеличение ε_{\perp} происходит вследствие корреляции в

расположении соседних диполей – продольные компоненты диполей “предпочитают” антипараллельную взаимную ориентацию, а поперечные – параллельную [3]. Из рис.4 видно также, что в индуцированной СМА фазе двух смесей, начиная с определенного значения температуры и с ее понижением, ϵ_{\perp} плавно уменьшается, что связано с образованием возвратного нематика, свойственным для смесей сильно- и слабополярных НЖК [4]. Отсутствие вышеописанного поведения ϵ_{\perp} в исследованном температурном интервале смесей $\{9\}/\{2\}$ (30,50%) указывает на исчезновение индуцированных мезофаз при увеличении концентрации сильнополярного компонента $\{2\}$. Таким образом, можно констатировать индуцирование мезофаз в бинарных системах $\{9\}/\{2\}$ при определенных концентрациях компонента $\{2\}$ (20,25%) [5]. Отметим, что причины как образования, так и исчезновения мезофаз в смесях в зависимости от концентрации и молекулярной структуры компонентов обсуждены в работе [5]. Ниже приведены температуры фазовых переходов в смесях $\{9\}/\{2\}$, полученные нами методом поляризационной микроскопии и с помощью диэлектрических измерений:

- $K^{34^{\circ}C}$ Возвратный нематик (ВН) $^{37^{\circ}C}$ СМА $^{41^{\circ}C}$ НЖК $^{45^{\circ}C}$ ИЖ – $\{9\}/\{2\}$ (20%),
 $K^{34^{\circ}C}$ ВН $^{38^{\circ}C}$ СМА $^{41^{\circ}C}$ НЖК $^{48^{\circ}C}$ ИЖ – $\{9\}/\{2\}$ (25%),
 $K^{34^{\circ}C}$ НЖК $^{50^{\circ}C}$ ИЖ – $\{9\}/\{2\}$ (30%),
 $K^{34^{\circ}C}$ НЖК $^{54^{\circ}C}$ ИЖ – $\{9\}/\{2\}$ (50%).

Заканчивая обсуждение поведения ϵ_{\perp} в зависимости от температуры в смесях $\{9\}/\{2\}$, отметим, что, как и в случае смесей $\{9\}/\{8\}$, точка плавления не зависит от концентрации компонентов. Что касается точки просветления смесей, то она продвигается вперед с увеличением концентрации сильнополярного компонента (в чем легко убедиться по поведению ϵ_{\perp} (см. рис.4)). То есть, как и в случае смесей $\{9\}/\{8\}$, термостабильность нематической фазы смесей $\{9\}/\{2\}$ повышается с увеличением концентрации сильнополярного компонента. Отметим, что причина указанного свойства термостабильности нематической фазы исследованных смесей обсуждается в работе [5]. Следует отметить также, что, как и в случае смесей $\{9\}/\{8\}$, точка просветления смесей $\{9\}/\{2\}$ закону аддитивности (см.(6)) не подчиняется. Однако то же самое нельзя сказать о значениях ϵ_{\perp} в нематической фазе смесей $\{9\}/\{2\}$, которые подчиняются отмеченному закону (см.(7)). В этом последнем, как и в предыдущем фактах легко убедиться, проведя расчеты с использованием полученных значений ϵ_{\perp} для компонентов (рис.1) и их смесей (рис.4).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.С.Сонин. Введение в физику жидких кристаллов. М., Наука, 1983.
2. Г.Фрелих. Теория диэлектриков. М., ИЛ, 1960.

3. Л.М.Блинов. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., Наука, 1978.
4. T.R.Bose, D.Ghosh, M.K.Roy, M.Saha. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 142, 41 (1987).
5. А.Ц.Саркисян, З.В.Багдасарян, К.К.Варданян, Л.С.Бежанова, С.М.Яйлоян. Изв. НАН Армении, Физика, 34, 172 (1999).

ՈՐՈՇ ՈՒԺԵՂ ԵՎ ԹՈՒՅԼ ԲԵՎԵՌԱՅԻՆ ՆԵՄԱՏԻԿ ՀԵՂՈՒԿ
ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԵՎ ԽԱՌՆՈՒՐԳՆԵՐԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ
ԹԱՓԱՆՑԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՎԱՐՔԸ ՓՈՒԱՅԻՆ ԱՆՅՈՒՄՆԵՐԻ
ՄՈՏԱԿԱՅՔՈՒՄ

Ա.Ց. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ, Զ.Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ.Կ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ,
Լ.Ս. ԲԵՇՄԱՆՈՎԱ, Ս.Մ. ՅԱՅԼՈՅԱՆ

Կատարված է ուժեղ և թույլ բևեռային նեմատիկ հեղուկ բյուրեղների և նրանց խառնուրդների դիէլեկտրական թափանցելիության վրա մոլեկուլային կառուցվածքի և փուլային անցումների ունեցած ազդեցության հետազոտություն: Ցույց է տրված, որ նեմատիկների դիէլեկտրական թափանցելիության լայնական բաղադրիչի թռչյրները նեմատիկ-իզոտրոպ հեղուկ փուլային անցման ժամանակ պայմանավորված են հարևան մոլեկուլների լայնական դիպոլների գուգահեռ դասավորման աճող կողմնորոշմամբ: Հաստատված է սնեկտիկ և հետադարձ նեմատիկ մեզափուլերի կազմավորումը ուժեղ և թույլ բևեռային նեմատիկների բինար խառնուրդներում: Հաստատված է նաև բինար խառնուրդների մեզափուլերի ջերմակայունության կախվածությունը բաղադրիչների կոնցենտրացիայից և մոլեկուլային կառուցվածքից:

PHASE TRANSITION BEHAVIOR OF DIELECTRIC CONSTANT
OF CERTAIN STRONGLY AND WEAKLY POLAR
NEMATIC LIQUID CRYSTALS AND THEIR MIXTURES

A.TS. SARKISSYAN, Z.V. BAGHDASARYAN, K.K. VARDANYAN,
L.S. BEZHANOVA, and S.M. YAYLOYAN

The influence of molecular structure and phase transitions on the dielectric constant of strongly and weakly polar nematic liquid crystals (NLC) and their binary mixtures is investigated. The discontinuities of transverse component of the nematics' dielectric constant in the phase transition from NLC to isotropic liquid are shown to be caused by the increasing degree of parallel orientation of transverse dipoles of neighboring molecules. The formation of smectic and reentrant nematic mesophases in binary mixtures of strongly and weakly polar NLC is established. The dependence of thermostability of binary mixture mesophases on the concentration and molecular structure of components is also found.